

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-19765

(24) (44)公告日 平成7年(1995)3月6日

(51)IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/306				
21/304	3 4 1 M	9272-4M	H 0 1 L 21/ 306	A

発明の数2 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願昭61-8208	(71)出願人	999999999 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	昭和61年(1986)1月17日	(72)発明者	前田 順久 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(65)公開番号	特開昭62-165939	(72)発明者	鈴木 隆 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(43)公開日	昭和62年(1987)7月22日	(72)発明者	山本 重之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小銀治 明 (外2名)
		審査官	今井 淳一

(54)【発明の名称】 処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内部を減圧する手段を備えた容器内で表面に凹凸を有する被処理物と処理液を接触させた後、前記容器内の圧力を減じて再び大気圧に戻し、然る後処理を完了して前記被処理物に付着した前記処理液を除去することを特徴とする処理方法。

【請求項2】 被処理物を処理液に浸漬している間、前記被処理物と前記処理液を相対的に運動させることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の処理方法。

【請求項3】 内部を減圧する手段を備えた容器内で、処理液と相溶性のある液体と表面に凹凸を有する被処理物を接触させた後、前記容器内の圧力を減じてから大気圧に戻し、然る後被処理物を処理液に接触させて処理を完了した後、前記被処理物に付着した前記処理液を除去することを特徴とする処理方法。

【請求項4】 処理液と相溶性のある液体は、分子内に親水基と疎水基を有する物質及び水の中から選んだ少なくとも1種類の化合物を含む液体であることを特徴する特許請求の範囲第3項に記載の処理方法。

【請求項5】 被処理物を処理液で処理を施している間、前記被処理物と前記処理液を相対的に運動させることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、IC製造用基板、画像記録用ディスク、液晶ディスプレイ用電極等を代表例とする表面に微細な凹凸を有する板状物を、各種液体状薬品（以下処理液と記す）を用いて洗浄、エッチング、脱脂、レジスト剥離等の表面処理を施す際に均一な処理を可能ならしめる処理方法に関するものである。

以下の詳細な説明では、これらの分野の中で特に処理の均一性と清浄度が必要であり、今後三次元的な素子製造技術が要求されるIC製造用基板（以下、Siウエハと記す）のエッチング及び洗浄について記す。

#### 従来の技術

従来のSiウエハのエッチング方法としては、エッチング液に浸漬する方法（以下、第1の方法と記す）、Siウエハを回転させながらエッチング液をノズル等から噴出する方法（特開昭53-8577号公報、特開昭54-7874号公報、特開昭56-27931号公報、特開昭58-122732号公報、特開昭58-196024号公報、特開昭59-103344号公報、特開昭59-204238号公報）（以下、第2の方法と記す）、減圧下でエッチングする方法（特公昭60-7382号公報）（以下、第3の方法と記す）等が知られている。

また、Siウエハの洗浄方法としては、ほとんどが洗浄液に浸漬してSiウエハを揺動したり、超音波を印加する等の補助手段を併用しながら洗浄しているのが現状である。

#### 発明が解決しようとする問題点

上記の洗浄やエッチングの様な処理において従来の技術では、以下に示すような問題点があった。

①上記第1の方法では、Siウエハ表面に形成されたパターンのコーナ部や小さくぼみに空気が付着してSiウエハと処理液の接触が妨げられて処理ムラを生じる。

特に、Siウエハ表面にSiO<sub>2</sub>膜等の親水性の部分と、SiやSi窒化物等の疎水性の部分とが混在する場合に、その境界部に気泡が付きやすく処理ムラが多発しやすい。

また、配線用コンタクトホールやトレンチに入っている空気は容易に出ずコンタクトホールやトレンチ内の処理ができない。

②上記第2の方法では処理液が運動エネルギーを有していることから一般には上記第1の方法よりも気泡は若干除去しやすいが、処理液がSiウエハと衝突した時に発泡してかえって気泡が多くつく場合（特に疎水性の部分がある場合に）も多々あり、また第1の方法と同時に、コンタクトホールやトレンチ内の気泡の除去にはほとんど効果が無く、処理ムラが発生する。さらに、この方法では処理液が飛散しやすく作業の安全性にも問題がある。

③上記第3の方法ではエッチング反応により発生するガスを除去するためにSiウエハを処理中エッチング室は常に減圧状態に保たれている。ところが、この様な処理条件では、例えばSiO<sub>2</sub>を弗酸でエッチングしたり、Si窒化物をリン酸でエッチングする場合の様に反応によりガスが発生しない処理においては、Siウエハを処理液に浸漬した時に付着した大きな気泡は減圧によってさらに膨張して十分な浮力を得てウエハ表面から脱離するが、小さな気泡は膨張しても脱離するのに十分な浮力が得られず減圧時間中大きな気泡としてSiウエハ表面に付着したままで残留し、（例えば30Torrの減圧下では気泡の体積は25.3倍に膨張している。）大気圧の元では無視できる様

な大きさの気泡でも減圧下ではエッチングムラに対する影響が非常に大きくなり、均一性はかえって悪くなる。また、常に減圧状態を保ためにHF等の酸性腐食ガスが多量に発生してロータリポンプ等の減圧装置の腐食が進み減圧装置の寿命が短くなる。

本発明は上記問題点に鑑み、Siウエハ等の被処理物の表面性状のいかんを問わず均一に処理ができ、大量の処理が可能でかつ、作業の自動化を図りやすい処理方法を提供するものである。

#### 問題点を解決するための手段

上記問題点を解決するための本発明の第1の発明は、内部を減圧する手段を備えた容器内で表面に凹凸を有する被処理物と処理液を接触させた後、前記容器内の圧力を減じて再び大気圧に戻し、然る後処理を完了して前記被処理物に付着した前記処理液を除去することを特徴とする処理方法を提供するものである。

また、本発明の第2の発明は、内部を減圧する手段を備えた容器内で、処理液と相溶性のある液体と表面に凹凸を有する被処理物を接触させた後、前記容器内の圧力を減じてから大気圧に戻し、然る後被処理物を処理液に接触させて処理を完了した後、前記被処理物に付着した前記処理液を除去することを特徴とする処理方法を提供するものである。

#### 作用

上記の本発明の第1の発明の処理方法においては、内部を減圧する容器内で被処理物である表面に凹凸を有する被処理物を処理液と接触させてから容器内を減圧した後容器内の圧力を再び大気圧に戻すことによって表面に凹凸を有する被処理物表面の小さな凹凸内にあり、処理に悪影響を及ぼす程度の大きさの気泡を処理液中で大きく膨張させてその浮力によって表面に凹凸を有する被処理物表面から脱離する。

したがって、表面に凹凸を有する被処理物表面の凹部内面と処理液の接触を妨げていた気泡が無くなりどの様な形状のくぼみであろうとも大気圧によって処理液をくぼみの奥深くまで注入することができ、均一な処理ができる（大気圧760mmHg'に対して、直径が5インチの表面に凹凸を有する被処理物の厚みは0.5~0.6mmである。）。

また、減圧は一時的に行なうだけであるから腐食性のガスが発生しても従来技術の第3の処理方法程も減圧装置の腐食が進行せず寿命が長い。

さらに、この本発明の第1の発明の処理方法では、気泡をできるだけ短時間に脱離させるために表面に凹凸を有する被処理物に機械的振動を加えたり、揺動させたり、減圧中に表面に凹凸を有する被処理物を短時間処理液から出したり、あるいは処理液をポンプ、スターラ、超音波等で攪拌すると効果がある。

本発明の第2の発明の処理方法で、下記の様な処理液と相溶性のある液体と表面に凹凸を有する被処理物表面を

接触させた後、容器の圧力を減じ、その後さらに大気圧に戻すと、凹部の大きな気泡は減圧によって膨張し浮力が大きくなって除去される一方、表面に凹凸を有する被処理物表面に残る極くわずかな小さな気泡（減圧容器内は完全に真空にすることは不可能で、減圧容器内に液体があるとその蒸気圧までしか真空度は上がらない。例えば水の場合には約20Torr（20℃）である。したがって、被処理物の凹部にもともとあった空気は減圧脱気することによって大部分は除去できるが、それでも凹部の容積の20/760に相当する体積の空気はそのまま残っている。）と被処理物との界面に徐々に入り込んで被処理物の表面全体を処理液でぬらすことができる。

本発明の第2の発明の処理方法で用いる処理液と相溶性のある液体は、処理の種類、表面に凹凸を有する被処理物の性状、処理液の性質等に応じて適当に選択しなければならないが、Siウエハの洗浄やエッチングにおいては水系の処理液が専ら用いられていることから、これに利用できる処理液と相溶性のある液体としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、グリコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、酢酸等のカルボン酸、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、エチルアミン等のアミン類、さらには、スルホン酸や界面活性剤及び水等があり、本発明ではこれらの中のいずれの物質の単体あるいは混合物を用いても支障ないが、Siウエハへの吸着能が小さく処理液を置換しやすい物質として、水、メタノール、エタノール、エチルアミン、酢酸、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、イソプロパノール、n-プロパノール等が適している。さらに、これらの混合物及び上記化合物と水との混合物で表面張力が30dyne/cm以下のものが凹部に一層浸透しやすく適している。

これらの物質の中で水以外の物質は分子内に、-OH、>O、-COOH、-COO-、-SO<sub>3</sub>H等の親水基とアルキル基の疎水基を有し、これらの液体あるいは蒸気（ガス）にSiウエハを晒すと、Siウエハの親水性の部分には親水基が、Siウエハの疎水性の部分には疎水基が優先的に吸着すると共に累積膜を形成することから、Siウエハ全体が親水性の処理液にも、親油性の処理液にもぬれやすくなる。すなわち、Siウエハを処理する前に、これらの液体でSiウエハをぬらすことによって、処理を開始する時には、Siウエハ全面がほぼ同時に処理が始まり、Siウエハ全体の処理量や処理度合が一定となり均一な処理ができる。さらに、これらの物質は処理液（水系）と相溶性であることから、処理中に処理液に溶けたり、処理液で分離されたり、さらに、表面張力が30dyne/cm以下の化合物では気泡が脱離しやすく、気泡はSiウエハ表面には残らない。これによって、Siウエハに気泡が付着せず均一な処理が可能になり、かつSi表面を汚染することがない。また、水は処理液が水溶液であるため凹部浸透した水は処理液とすみやかに置換して均一な処理ができるととも

に、Siウエハ表面に残存して素子に悪影響を与えることもない。

さらに、Siウエハを上記処理液と相溶性のある液体とを接触させる方法としては、液状物質にSiウエハを浸漬する方法、水平又は垂直に保持したSiウエハに液状物質をノズル等から噴出してふきかける方法、処理液と相溶性のある物質を加熱したり、超音波を印加してガス状にしてその雰囲気中にSiウエハを晒す方法等があり、本発明ではどの方法を用いても支障ないが、浸漬する方法は装置が簡単でかつガス爆発の危険性や人体への影響も少なく、好ましい。

また、Siウエハに付着した処理液を除去する方法としては、Siウエハを純水に浸漬したり、純水をシャワー状に噴出して水洗する方法が一般的である。水洗効果を高めるために、Siウエハを揺動したり、水洗槽に超音波やガスのバブリング、あるいは水洗水を急速換水する等の機能を加えられているが、本発明ではどの方法を使用しても、又それらの方法のうち複数を組み合わせて使用してもよい。Siウエハの乾燥方法も、スピン乾燥、蒸気乾燥、ブローオフ乾燥等、本発明ではどの方法を採用しても、またそれらの方法を組み合わせて用いてもよい。さらに、本発明は処理枚数に関係なく、枚葉処理でもパッチ処理でも同等の処理性能が得られる。

一方、従来の浸漬法による深さ方向の処理ではせいぜい2μm程度であったものが、本発明の第1の発明または第2の発明の処理方法を用いると、理論上は大気圧の水柱の高さに匹敵する深さまで処理できることになるが、後の水洗や乾燥をも考え合わせると5~7μm程度までの処理に適している。

また、本発明の第1の発明および第2の発明の処理方法の減圧度は処理液の蒸気圧によって決まるが、弗酸の水による希釈液では真空到達度は20℃で約20Torrまでで、本発明の二つの方法で有効な真空度は150~20Torr（20℃）の範囲、好ましくは40~20Torrである。

なお、容器内を減圧する手段としては、真空ポンプとして一般に用いられているロータリーポンプ、拡散ポンプ、メカニカルブースターポンプ、水封ポンプ等各種ポンプがあるが、本発明ではどのようなポンプを用いても支障なく、またこれらの中から複数のものを組み合わせて使用しても問題ない。

#### 実施例

以下図面を参照しながら、本発明の第1の実施例について説明する。

第1図は、本発明の第1の実施例における内部を減圧する手段としてのロータリーポンプ13を備えた容器の断面を示すものである。第1図において、11は容器、12は処理液を入れる槽13は減圧する手段としての真空ポンプ、14はSiウエハの乗せ台（以下、ハンガーと記す。）、15は処理液、16はバルブ、17は被処理物としてのSiウエハを示す。

以下、本実施例の具体的内容を示す。

(1, 0, 0) の結晶面でスライスし表面を鏡面に仕上げたSiウエハ（直径5インチ）面上に、パイロジェニック法で10000 ÅのSiO<sub>2</sub>膜を形成した後、フォトレジストを1.2 μmの厚みに塗布し長さ100 μmで幅が0.5 μm～4.0 μm（0.5 μmおきに）のライン状パターンをSiウエハ全体に多数現像した。

上記Siウエハをドライエッチング（使用ガス：CHF<sub>3</sub>+CF<sub>4</sub>の混合ガス、圧力：700mTorr）によってSiO<sub>2</sub>をエッチングした。

このSiウエハをさらにドライエッチング（使用ガス：CCl<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>の混合ガス、圧力80mTorr）でエッチング時間を変えてSi単結晶を1.3, 5, 7 μmの種々深さ（以下、溝の深さと記す）にエッチングした後、酸素プラズマでフォトレジストを除去した。この時のエッチング部の断面形状を電子顕微鏡（以下、SEMと記す。）で観察するためにSiウエハの一部をパターン形成部で破断した。その様子を第2図に示す。Si単結晶がエッチングされた部分（以下、溝と記す）の底部は全て、V型をしていた。

上記の溝の深さを5 μmにエッチングしたSiウエハを第1図のハンガー14に入れ、処理液として弗酸と硝酸の混酸（HF:HNO<sub>3</sub>=3:97（体積比）、以下混酸と記す）を槽12に入れた後、容器11を密封してハンガー14を押し込みSiウエハ17を完全に混酸15に沈めた後、直ちにロータリポンプ13を用いて容器11内の圧力を30Torr（混酸15の液温15℃）まで減圧した後、バルブ16を開いて容器11内に空気を導入して大気圧に戻した。Siウエハ17を混酸15に浸漬して15分経過後、Siウエハ17を混酸15から引き上げてピンセットでハンガー14から取り出し、直ちに多量の超純水（比抵抗値18MΩ・cm）で水洗した後、5000rpmでスピンド乾燥した。また、溝の深さが異なる他のSiウエハについても同様にしてエッチングした。このSiウエハをSEMで観察すると第3図に示すように、溝の幅及び溝の深さが異なるいずれのパターンにおいても溝の側壁が均一に混酸でエッチングされて溝幅が広がるとともに溝底部がV字型から第3図のような丸みを持つ形状に変化しており、Siウエハのウエットエッチング処理液である混酸が溝全体に浸透して均一な処理ができることが明らかになった。またSiウエハ面全体にわたって多数の溝を同様に観察したが、結果は全く同じであった。また、真空度を50, 70, 100, 150Torrでも各々同様の実験を行なったが結果は同じであった。

一方、比較のために第1の実施例に示した装置を用いて、容器11内を減圧にせず、その他の工程は第1の実施例と全く同じ方法にてSiウエハを混酸でエッチングした後のSEM観察（以下第1の比較例と記す）では、溝の幅及び溝の深さが異なるいずれのSiウエハにおいても溝の入口近くは混酸でエッチングされ溝幅は広がっていたが、溝の内部はエッチングされて溝幅が広がっている部分と、エッチングされずに溝幅が広がっていない部分が

混在して溝内部に凹凸が発生しエッチングが不均一であることがわかった。

以下、本発明の第2の実施例を示す。

本発明の第2の実施例では、第1の実施例におけるウエットエッチング用混酸の代りにRCA洗浄液（NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:2:7体積比、80℃）を用い、その他の工程は第1の実施例と全く同様にしてSiウエハを洗浄、水洗、乾燥し、溝の側壁にあるパーティクル状異物の数をSEMで観察した。

また、比較のために（第2の比較例）第1の比較例において混酸の代りに上記のRCA洗浄液を用いて、同様に溝側壁のパーティクル状異物の数を計数した（以下第2の比較例と記す）。第2の実施例と第2の比較例のパーティクル状異物の数を計数した結果を下記の第1表に示す。

なお、第1表の計数値は、幅1.5 μm、長さ100 μmのライン状溝50本中にある直径0.3 μm以上異物の総数である。

この結果から、本発明による処理方法を用いることによって、深さ凹部の底まで洗浄液で処理できることがわかる。

第 1 表

Siウエハの洗浄方法	溝側壁のパーティクル数
第2の実施例	7個
第2の比較例	30個

以下、本発明の第3の実施例について説明する。

本発明の第3の実施例では、第1の実施例と同様にしてSiウエハにライン状の溝ドライエッチングで形成したSiウエハを、第1図に示したハンガー14にセットした後、槽12に混酸と相溶性のある液体である水を入れ減圧容器11を密封し、ハンガー14を押し込んでウエハ17を水に浸漬した後真空ポンプ13で減圧容器11内を20Torr（水温15℃）まで減圧した。そして、減圧状態のままハンガー14を約45°の角度で4～5回、回転させる操作をくり返した後、バルブ16を開けて減圧容器内の圧力を大気圧に戻した。その後、Siウエハを混酸に浸漬してウエットエッチングして水洗、乾燥を行なった後、溝状パターン部をSEMで観察したところ、第3図と同じように溝底部が丸みをもったV字型に変化しており、また溝の側壁も均一にウエットエッチングされ、第1の実施例と同様に均一な処理ができることがわかった。

一方、比較のために第3の実施例に示した装置を用いて、減圧容器11内を減圧にせず、その他の工程は第3の実施例と全く同じ方法にてSiウエハを混酸でエッチングした後のSEM観察（以下第3の比較例と記す）では、溝の深さが異なるいずれのSiウエハにおいても溝の入口近くは混酸でエッチングされ溝幅は広がっていたが、溝の内部は第1の比較例と同様に溝内部は不均一な処理しか

できないことが明確になった。

以下、本発明の第4の実施例を示す。

Siウエハのウエットエッチング剤である湿酸と相溶性のある液体として、アルコール類ではメタノール（表面張力24dyne/cm）、エタノール（表面張力24.1dyne/cm）、n-プロピルアルコール及びイソプロピルアルコール（表面張力22.9dyne/cm）、ケトン類ではアセトン（表面張力26.3dyne/cm）及びメチルエチルケトン（表面張力26.8dyne/cm）、カルボン酸では酢酸（表面張力29.6dyne/cm）、エステル類では酢酸メチル、酢酸エチル及び非イオン系界面活性剤（水で0.5%に希釈したもの）、エタノールと酢酸の1:1の混合物、エタノールと水の混合液（エタノール：水＝6:4及び4:6）、酢酸と水の混合液（酢酸：水＝6:4及び4:6）を用いて第3の実施例と同様に、ウエットエッチングを行なったところ、同じように溝底部が丸みのあるV字型に変化し、エッチング用湿酸が溝全体に浸透していることが確認できた。また、メタノールと水、イソプロピルアルコールと水、酢酸と水の混合液を用いて同様の検討を行なったが、結果は全く同じであった。

以下、本発明の第5の実施例を示す。

本発明の第5の実施例では、第3の実施例におけるウエットエッチング用湿酸の代りにRCA洗浄液（ $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:2:7$ , 80°C）を用い、その他の工程は第3の実施例と全く同様にしてSiウエハを洗浄、水洗、乾燥し、溝の側壁にあるパーティクル状異物の数をSEMで観察した。

また、比較のために（第4の比較例）第3の比較例における湿酸の代りに上記のRCA洗浄液を用いて、同様に溝側壁のパーティクル状異物の数を計数した（以下第4の比較例と記す。）。第5の実施例と第4の比較例のパーティクル状異物の数を計数した結果を下記の第2表に示す。

なお、第2表の計数値は幅 $1.5\mu\text{m}$ 、長さ $100\mu\text{m}$ のライン状溝50本中のある直径 $0.3\mu\text{m}$ 以上異物の総数である。この結果から、本発明による処理方法を用いることによって、深い凹部の底まで洗浄液で処理できることがわかる。

なお、以上の各実施例ではSiウエハのウエットエッチングと洗浄工程の例のみを示したが、本発明はこれらのみに限らず表面に凹凸を有する板状被処理物を処理液を用いて処理を施す工程全てに適用できるものである。

第2表

Siウエハの洗浄方法	溝側壁のパーティクル状異物の数
第5の実施例	7個
第4の比較例	35個

#### 発明の効果

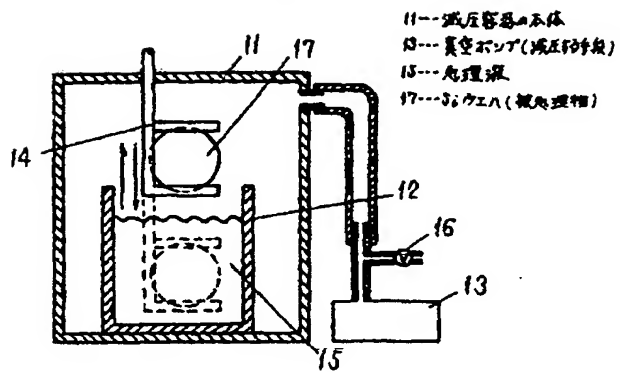
以上の様に本発明の第1の発明の処理方法では、表面に凹凸を有する被処理物を処理液に浸漬した後減圧することによって被処理物表面の大きな気泡を浮力を利用して除去し、かつ小さな気泡を大気圧によって処理に影響しないまでに圧縮することにより、被処理物の表面が凹凸の多い形状であっても、処理液が被処理物に処理ムラ無く接触することができるため、処理ムラの発生が防止され、良質の製品を歩留り良く得ることができる。

また、本発明の第2の発明の処理方法によれば、表面に凹凸を有する被処理物を処理液で処理するのに先立って、被処理物を処理液と相溶性のある液体と接触させた後、圧力を減じてから大気圧に戻し、処理液による処理を行うことにより、被処理物と、処理液と相溶性のある液体との界面の気泡を除去するとともに被処理物全体が処理液と一層ぬれやすくなり、その結果処理ムラの発生が防止され、良質の製品を歩留りよく得ることができる。

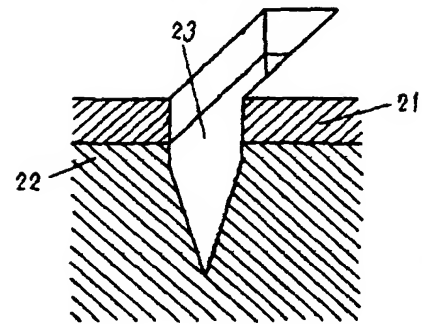
#### 【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の第1の実施例における処理装置の断面図、第2図は本発明の第1の実施例におけるSiウエハにドライエッチングで溝を形成したときの溝の断面形状図、第3図は本発明の第1の実施例におけるSiウエハを湿酸でエッチングした後の溝の断面形状図である。  
11……容器、13……真空ポンプ（減圧する手段）、15……処理液、17……Siウエハ（被処理物）。

【第1図】



【第2図】



【第3図】

